

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-227844

(43)Date of publication of application : 12.08.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
B01D 53/14
B01D 53/18
B01D 53/22
B01D 63/08
B01D 71/36
H01M 8/06
H01M 8/10

(21)Application number : 2003-012323

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.2003

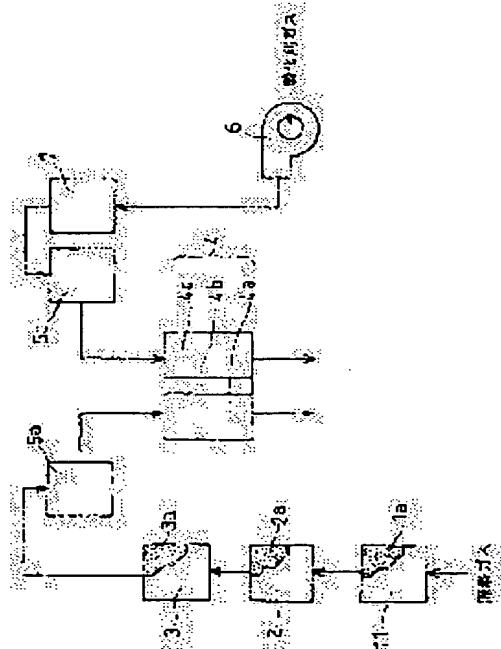
(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
NISHIDA KAZUFUMI
KOSAKO SHINYA
URATA TAKAYUKI

(54) FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell system having a function for cleaning fuel gas and oxidizing agent gas by removing impurities such as a catalyst or metal ions.

SOLUTION: An impurity collector using a chelate agent or a porous stretched fluorine film is installed in a fuel passage and an oxidizing agent gas passage in the fuel cell system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-227844
(P2004-227844A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 8/04
B01D 53/14
B01D 53/18
B01D 53/22
B01D 63/08

F 1

H01M 8/04
B01D 53/14
B01D 53/18
B01D 53/22
B01D 63/08

N
102
A
5HO26
5HO27

テーマコード(参考)
4D006
4D020
5HO26
5HO27

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号

特願2003-12323 (P2003-12323)

(22) 出願日

平成15年1月21日 (2003.1.21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 10072431

弁理士 石井 和郎

(74) 代理人 100117972

弁理士 河崎 真一

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 西田 和史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

最終頁に統く

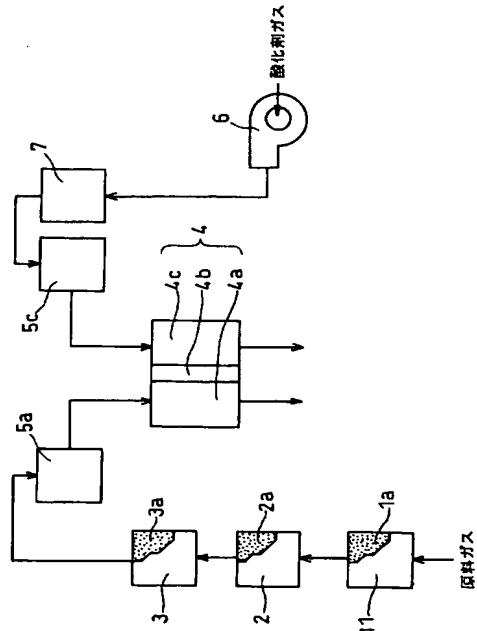
(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】触媒や金属イオンなどの不純物を除去して、燃料ガスおよび酸化剤ガスを洗浄する機能を備えた燃料電池システムを提供することを目的とする。

【解決手段】燃料電池システムの燃料および酸化剤ガス経路内に、キレート剤や多孔質延伸フッ素フィルムなどを用いた不純物捕集器を設ける。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質型燃料電池と、前記燃料電池に供給される燃料に含まれる不純物を除去するためのキレート剤を含む第一の不純物捕集器および前記燃料電池に供給される酸化剤ガスに含まれる不純物を除去するためのキレート剤を含む第二の不純物捕集器の少なくとも一方とを具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】

前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ピロリジンおよびヒドロキシエタンジホスホン酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池システム。
10

【請求項 3】

前記不純物捕集器が多孔質延伸フッ素樹脂フィルムを含むことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 4】

前記第一の不純物捕集器および前記第二の不純物捕集器が、それぞれ前記燃料電池における燃料用入口部および酸化剤ガス用入口部の上流側に設置されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】
20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池を含む燃料電池システムに関し、特に燃料電池に触媒や金属イオンなどが混入することを有効に防止し得る燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の高分子電解質型燃料電池を含む燃料電池システムは、図 2 に示すような構成をしている。図 2 は、従来の燃料電池システムの構成を示す図である。すなわち、従来の燃料電池システムは、原料ガスから水素リッチな燃料ガスを発生させる改質器 1 と、改質器 1 の下流に配管を介して接続された変成器 2 と、変成器 2 の下流に配管を介して接続された一酸化炭素除去器 3 と、一酸化炭素除去器 3 の下流に配管を介して接続された燃料電池 4 を備えている。
30

【0003】

改質器 1 の内部には、改質反応を進行させるための改質触媒 1 a が充填されている。また、変成器 2 の内部には、変成反応を進行させるための変成触媒 2 a が充填されている。さらに、一酸化炭素除去器 3 内部には、一酸化炭素除去反応を進行させるための一酸化炭素除去触媒 3 a が充填されている。そして、燃料電池スタック 4 の内部には、水素イオンを選択的に輸送するための高分子電解質膜 4 b、および高分子電解質膜 4 b の表面に形成された燃料極 4 a、および空気極 4 c が設けられている。空気は、送気装置 6 により、必要に応じて加湿器 7 を介して燃料電池 4 に供給される。
40

【0004】

つぎに、従来の高分子電解質型燃料電池スタックの一般的な構成を説明する。高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させる。図 3 は、固体高分子電解質型燃料電池の単電池の一部の構造を説明するための概略断面図である。図 3 に示すように、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜 1 1 の両面に、白金系の金属触媒を炭素粉末に担持させて得られる触媒体と、水素イオン伝導性高分子電解質との混合物で触媒層 1 2 が形成される。

【0005】

現在、高分子電解質膜 1 1 としては、化学式 (1) :

10

20

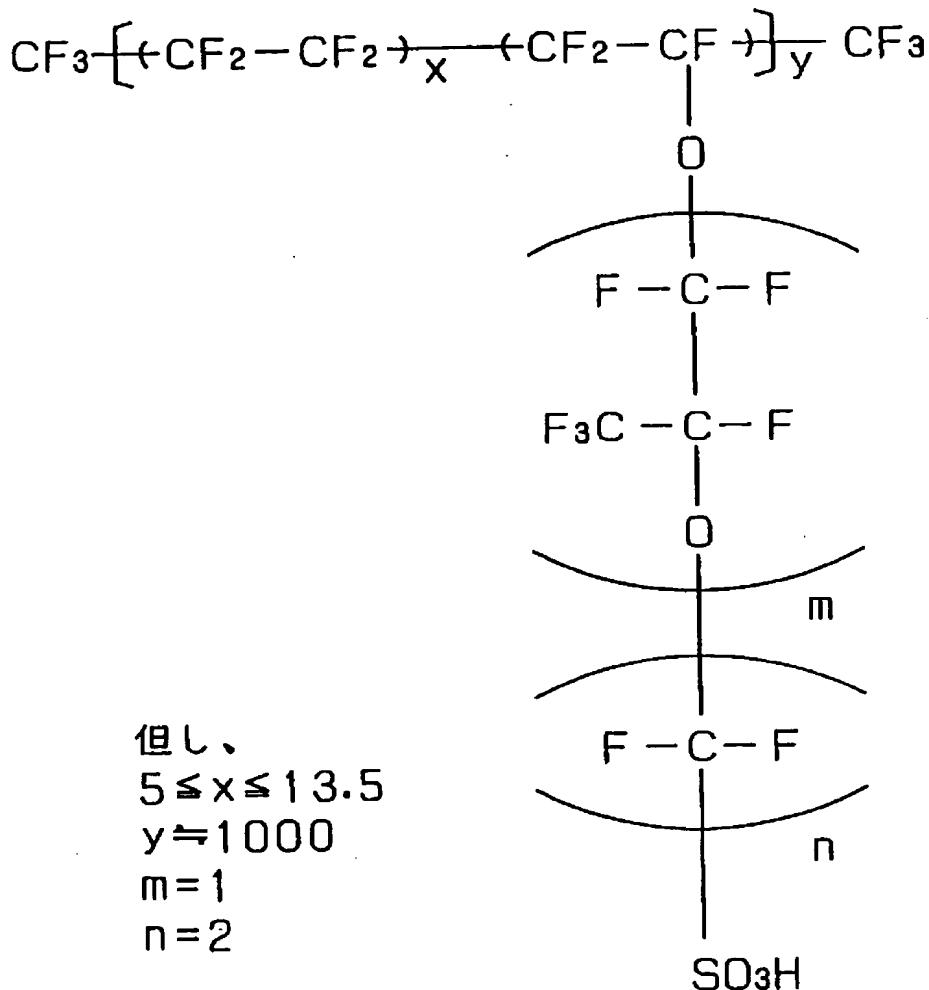
30

40

50

【0006】

【化1】



【0007】

で示されるパーカロオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜（例えば、米国 DuPont 社製の Nafion 膜など）が一般的に使用されている。そして、前記触媒層 12 の外面には、通気性および電子伝導性を併せ持つ、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーでガス拡散層 13 が形成される。この触媒層 12 とガス拡散層 13 を合わせて電極 14 と呼ぶ。

【0008】

次に、供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、2種類のガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。このシール材やガスケットは、電極および高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられ、これらすべてを組み合わせたものをMEA（電解質膜電極接合体）15と呼ぶ。

【0009】

図4に示すように、MEA15の外側には、MEA15を機械的に固定するための導電性セパレータ板21が配置される。図4は、固体高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を説明するための概略断面図である。セパレータ板21のMEA15と接触する部分には、電極の面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路22が形成される。ガス流路はセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝

を設けてガス流路を形成する方式が一般的である。このように、一対のセパレータ板 21 で M E A 15 を固定し、片側のガス流路に燃料ガスを供給し、他方のガス流路に酸化剤ガスを供給することで、一つの単電池で 0.8 V 程度の起電力を発生させることができる。

【0010】

M E A を一対のセパレータ板で固定して得られるものを単電池 23 と呼ぶ。しかし、通常、燃料電池を電源として使うときは、数ボルトから数百ボルトの電圧が必要とされるため、実際には、単電池 23 を必要とする個数だけ直列に連結する。このとき、セパレータ 21 の裏表の両面にガス流路 22 を形成し、セパレータ / M E A / セパレータ / M E A の繰り返しで、直列の連結構成にする。

【0011】

ガス流路にガスを供給するためには、ガスを供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に対応する数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ状の溝につなぎ込む配管用の治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、特に上記のような燃料ガスを供給するための配管から直接つなぎ込むタイプのマニホールドを外部マニホールドを呼ぶ。また、このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接ガスをガス流路に供給するものである。

10

【0012】

以上のような燃料電池の電極を構成するガス拡散層 101 および触媒層 102 について、図 5 を用いて説明する。ガス拡散層 101 は、主につぎの 3 つの機能を持つ。第一の機能は、ガス拡散層 101 のさらに外面に位置するガス流路から、触媒層 102 中の触媒 103 へ、均一に燃料ガスまたは酸化剤ガスなどの反応ガスを供給するために、反応ガスを拡散させる機能である。第二の機能は、触媒層 102 で反応により生成した水を速やかにガス流路に排出する機能である。第三の機能は、反応に必要な電子または生成される電子を伝導する機能である。すなわち、ガス拡散層には、高い反応ガス透過性、水蒸気透過性および電子伝導性が必要となる。

20

【0013】

従来の一般的な技術として、ガス透過性をもたせるために、ガス拡散層 101 に発達したストラクチャー構造を有する炭素微粉末、造孔材、カーボンペーパーおよびカーボンクロスなどの導電性多孔質基材を用い、ガス拡散層 101 に多孔質構造を持たせることが行われている。また、水蒸気透過性を持たせるために、フッ素樹脂を代表とする撥水性高分子などをガス拡散層などの中に分散させている。さらに、電子伝導性を持たせるために、カーボン纖維 105、金属纖維および炭素微粉末などの電子伝導性材料でガス拡散層を構成することが行われている。

30

【0014】

つぎに、触媒層 102 は、主につぎの 4 つの機能を持つ。第一の機能は、ガス拡散層から供給された燃料ガスまたは酸化剤ガスなどの反応ガスを、触媒層の反応サイトに供給する機能である。第二の機能は、触媒 103 上の反応に必要な水素イオンまたは生成される水素イオンを速やかに電解質膜に伝達する機能である。さらに、第三の機能は、反応に必要な電子または生成される電子を伝導する機能である。第四の機能は、速やかに反応させるための高い触媒性能とその広い反応面積である。すなわち、触媒層には高い反応ガス透過性、水素イオン透過性、電子伝導性および触媒性能が必要となる。

40

【0015】

従来の一般的な技術として、ガス透過能を持たせるために、発達したストラクチャー構造を有する炭素微粉末 104 や造孔材を用い、触媒層 102 に多孔質構造を持たせ、ガスチャネル 107 を構成することが行われている。また、水素イオン透過能を持たせるために、高分子電解質 105 を触媒層中の触媒近傍に分散させ、かつ水素イオンネットワーク 108 を形成させている。

【0016】

また、電子伝導性を持たせるために、炭素微粉末や炭素纖維などの電子伝導性材料で触媒

50

担体 104 を用い、電子チャネル 106 を構成することが行われている。さらに、触媒性能を向上させるために、白金に代表される反応活性の高い金属触媒 103 を、粒径が数 nm の非常に微細な粒子として炭素微粉末上に担持させ、得られた触媒体を触媒層中に高分散させ行なっている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような燃料電池の電極における発電反応が長期にわたりスムーズに安定して行われるためには、燃料ガスや空気中の不純物を除去する必要がある。そこで、従来の高分子電解質型燃料電池システムでは、空気吸入口付近に HEPA フィルターを用い、加湿器や改質器などにつながる冷却水系統にイオン交換樹脂を用いるなどして、空気系や燃料系の不純物を除去する工夫が行われている。例えば、特許文献 1 には、空気中の不純物を低減するためのフィルターが開示されており、特許文献 2 には、改質器において、触媒粉末などの不純物を除去するための数ミクロンの金属メッシュを用いたフィルターが開示されている。

10

【0018】

ここで、改質器からは、触媒である Ni および Ru などと、これらの担体である Al₂O₃、ZnO₂、TiO₂ および MgO などが脱落し、变成器からは、遷移金属系触媒である Cu-Zn および Fe-Cr など、貴金属系触媒である Pt、Pd、Rh および Ru など、これらの担体である Al₂O₃、ZnO₂、TiO₂ および MgO などが脱落する。また、一酸化炭素除去器からは、貴金属触媒である Pt および Ru など、その担体である Al₂O₃、ZnO₂、TiO₂ および MgO などが脱落する。さらに、特許文献 3 には、燃料電池の生成水を改質ガスに用いるシステムにおける不純物の除去方法に関して、イオン交換ユニットと粒子フィルターを用いる例が開示されている。

20

【0019】

しかし、水蒸気を含む燃料ガスの一部はミスト状であり、ミスト中に溶解した各種容器や配管を構成する材料からの金属イオン、上記触媒粉末から溶解した金属イオン、および非常に微少な触媒粉末などは、上記特許文献 2 記載のような従来例の金属メッシュを用いる方法では、除去することができない。すなわち、ミスト状の不純物を除去することができない。また、上記特許文献 3 記載のようにイオン交換ユニットを用いてもミスト状の不純物を除去することは困難であった。

30

【0020】

また、燃料ガスは水素リッチな還元性ガスであるため、ステンレス鋼 (SUS316) などの非常に腐食性の小さい金属を容器や配管に用いた場合でも、ステンレス鋼の表面にある耐食性の酸化被膜が還元され、Fe、Ni および Cr などの金属イオンが溶出し易くなっている。しかし、上記の従来の方法では、触媒粉末の場合と同様に、ミスト中に含まれる金属イオンを除去することは困難であった。さらに、空気に含まれる不純物は、通常 HEPA フィルターや活性炭フィルターを用いて除去されるが、上記燃料ガスと同様に、加湿器の後段のガス中に含まれる容器および配管などからの金属イオンを除去することは困難であった。

40

【0021】

【特許文献 1】

特開 2002-216828 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-54139 号公報

【特許文献 3】

特開 2002-75428 号公報

【0022】

上記金属イオンが、燃料電池の発電部の電極 109 および 110 ならびに高分子電解質膜 111 に供給された場合、まず、触媒の表面にコーティングされた高分子電解質 105 のイオン交換基において、水素イオンが金属イオンで置換され、水素イオンの伝導パスが阻

50

害され、水素イオンネットワーク 108 の水素イオン導電性が低下する。また、金属イオンに置換されたイオン交換基の水和量が低減するため、高分子電解質 105 の含水率が低下する。

【0023】

その結果、さらに近傍のイオン交換基の含水率が低下し、水素イオンの伝導ネットワーク 108 が減少し水素イオン導電率が低下する。そして、電極のイオン抵抗が増大し、電極電圧が低下する。金属イオンの供給量が増大すると、この現象は、高分子電解質膜 111 においても生じ、電池の系全体の水素イオン伝導率が低下、すなわち電池の内部抵抗が増加し、電池電圧が低下する。この現象は、燃料極 109 においても空気極 110 においても生じる。

10

【0024】

また、上記触媒粉末などの微粒子が電極 109 および 110 に供給された場合、ガス拡散層 101 や触媒層 102 のガスチャネル 107 の空隙が詰まり、燃料ガスの供給が阻害されることがある。その結果、燃料ガスの濃度分極が増大し、電池電圧が低下する。また、 Al_2O_3 、 ZnO_2 、 TiO_2 および MgO などの触媒担体は親水性であるため、触媒粉末の付着したガスチャネル 107 は親水性となり、加湿水が詰まり易く、水による目詰まり、すなわちフラッディング現象が起こり易くなる。

20

【0025】

さらに、燃料電池システムを停止して水素ガスが除去された場合に、燃料極の電位が上昇する。このとき触媒金属の溶出が起こり、上記金属イオンの場合に生じたような高分子電解質の汚染が生ずる。さらに、上記金属イオンや、触媒粉末から溶出した金属が電極中の触媒の表面に析出し、触媒の活性面積を低下する問題も生ずる。

20

そこで、本発明は、上述のような問題点を考慮し、触媒・金属イオンなどの不純物を除去して、燃料ガスおよび空気を洗浄する機能を備えた高分子電解質型燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】

本発明は、高分子電解質型燃料電池と、前記燃料電池に供給される燃料に含まれる不純物を除去するためのキレート剤を含む第一の不純物捕集器および前記燃料電池に供給される酸化剤ガスに含まれる不純物を除去するためのキレート剤を含む第二の不純物捕集器の少なくとも一方とを具備することを特徴とする燃料電池システムに関する。

30

【0027】

また、前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ピロリジンおよびヒドロキシエタンジホスホン酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。

【0028】

また、前記不純物捕集器が多孔質延伸フッ素樹脂フィルムを含むのが好ましい。

また、前記第一の不純物捕集器および前記第二の不純物捕集器が、それぞれ前記燃料電池における燃料用入口部および酸化剤ガス用入口部の上流側に設置されているのが好ましい。

40

【0029】

このような構成を有する本発明によれば、触媒・金属イオンなどの不純物を除去して、燃料ガスおよび空気を洗浄する機能を備え、長期にわたり、高いガス拡散能と水素イオン導電性を維持した、より高い性能を發揮する高分子電解質型燃料電池システムを提供することが可能となる。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明は、高分子電解質型燃料電池と、前記燃料電池に供給される燃料に含まれる不純物を除去するための第一の不純物捕集器および前記燃料電池に供給される酸化剤ガスに含ま

50

れる不純物を除去するための第二の不純物捕集器の少なくとも一方とを具備することを特徴とする燃料電池システムに関する。

本発明に係る燃料電池システムの実施の形態を、図面を参照しながら以下に説明する。図1は、本発明の実施の形態における燃料電池システムの構成を示す図である。

【0031】

本実施の形態に係る燃料電池システムは、原料ガスから水素リッチな燃料ガスを発生させる改質器1と、改質器1の下流に配管を介して接続された変成器2と、変成器2の下流に配管を介して接続された一酸化炭素除去器3と、一酸化炭素除去器3の下流に配管を介して接続された第一の不純物捕集器5aと、第一の不純物捕集器5aの下流に配管を介して接続された燃料電池4を備えている。

改質器1の内部には、改質反応を進行させるための改質触媒1aが充填されている。変成器2の内部には、変成反応を進行させるための改質触媒2aが充填されている。一酸化炭素除去器3の内部には一酸化炭素除去反応を進行させるための一酸化炭素除去触媒3aが充填されている。

【0032】

燃料電池4の内部には、水素イオンを選択的に輸送するための高分子電解質膜4b、高分子電解質膜4bの表面に形成された燃料極4aおよび空気極4cが設けられている。

また、空気は送気装置6により、必要に応じて加湿器7と、加湿器7を介して接続された第二の不純物捕集器5bと、第二の不純物捕集器5bの下流に配管を介して接続された燃料電池4とに供給される。

【0033】

図6を用いて、第一の不純物捕集器5aおよび第二の不純物捕集部5bの構造について詳細を説明する。第一の不純物捕集器5aおよび第二の不純物捕集部5bは基本的に同じ構造を有する。図6は、不純物捕集器の構造を説明するための概略部分断面図である。

不純物を含む燃料ガスまたは空気は、導入管53を介して、液状の不純物捕集剤51に導入（通気（バブリング））され、不純物は、不純物捕集剤51に捕集される。不純物捕集剤51内においてもミストが発生し、ミスト中に不純物が混入する可能性がある。そのため、好ましくはさらなる不純物捕集部として気液分離フィルター52を設置し、ミスト状の不純物を不純物捕集器内に残し、燃料ガスまたは空気および水蒸気のみを接続管56を経て排出させてもよい。

【0034】

不純物捕集剤51に用いる不純物捕集剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、およびピロリジンよりなる群から選択される少なくとも1種のキレート剤を用いることができる。

キレート剤は、水中で金属イオンと1:1で結びつき、化学的には配位結合によって錯イオンを形成して金属封鎖すると説明されている。キレート剤は、イメージ的にカニのハサミのような形の分子構造を有しており、そのハサミの部分が金属イオンを包み込むようにして封鎖する。すなわち、このキレート剤の作用により、燃料ガスまたは空気中の金属イオンを除去することができる。

【0035】

上記キレート剤の具体的な代表例としては、以下のものが挙げられる。

エチレンジアミン四酢酸（EDTA）としては、例えばナガセケムテックス社製のクレワットN2、クワレットS2、クワレットAMおよびクワレットBM、ならびにライオン社製のディゾルビンE-39などが挙げられ、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）としては、例えばナガセケムテックス社製のクワレットOH35などが挙げられる。

また、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）としては、例えばナガセケムテックス社製のクレワットDP80、ならびにライオン社製のディゾルビンD-50などが挙げられ

10

20

30

40

50

、トリエチレンテトラミン六酢酸（T T H A）としては、例えばナガセケムテックス社製のクレワット T H などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ニトリロ三酢酸（N T A）としては、例えばライオン社製のディゾルビン A - 4 0 などが挙げられ、グルコン酸としては、例えばナガセケムテックス社製のクレワット G L などが挙げられる。また、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸（H I M D A）としては、例えばナガセケムテックス社製のアクロマー S H 2 5 0 などが挙げられ、ピロリジンとしては、例えばオリエンタル技研工業社製のオリトール S - 3 0 0 0 などが挙げられる。さらに、ヒドロキシエタンジホスホン酸としては、例えばライオン社製のフェリオックス 1 1 5 などが挙げられる。

10

【 0 0 3 7 】

上述のようなキレート剤は水溶液の状態で用いるのが好ましく、その濃度は 1 0 ~ 3 0 重量% であればよい。

また、不純物捕集器 5 を構成する容器に注入するキレート剤の容量、キレート剤の燃料ガスまたは酸化剤ガスの流量に対する量などは、本発明の効果を損なわない範囲で、当業者が適宜選択すればよい。

【 0 0 3 8 】

上述のように、触媒粉末および担体粉末のほとんどは、キレート剤を混入した液体状の不純物捕集剤 5 1 中に捕集することができる。しかし、ごく一部の触媒粉末や触媒担体の粉末などの微粒子は、不純物捕集剤 5 1 中のミストに混入する。そこで、上記微粒子を捕集するために、さらなる不純物捕集部として多孔質延伸フッ素フィルムなどの気液分離フィルター 5 2 を設置するのが好ましい。

20

前記多孔質延伸フッ素フィルムの具体的な代表例としては、例えばゴアテックスジャパン製の G O R E - T E X (R) メンブレンなどが挙げられる。この気液分離フィルターにより、燃料ガスまたは空気と水蒸気のみを透過させることができ、燃料電池の電極に触媒粉末や触媒担体の粉末が供給されることを防ぐことが可能となる。

【 0 0 3 9 】

上述のような不純物捕集器 5 の効果により、金属イオンが燃料電池の発電部の電極および高分子電解質膜に供給されることを防ぐことができる。そして、触媒の表面にコーティングされた高分子電解質のイオン交換基において、水素イオンと前記金属イオンが置換されることなく、水素イオンの伝導パスを長期にわたって保持し、水素イオンネットワークによる水素イオン導電性を維持することができる。したがって、金属イオンの置換による高分子電解質の含水率の低下も防止することができ、これによっても水素イオンネットワークによる水素イオン導電性の低下を防ぐことができる。その結果、電池の内部抵抗を長期にわたって低く維持することができ、電池の耐久性を向上させることができる。

30

【 0 0 4 0 】

また、触媒粉末から溶出した金属が電極中の触媒表面に析出することを防止することも可能となり、金属析出による触媒の活性面積の低減を防ぐことも可能となる。したがって、電極の反応面積が長期にわたって維持され、上記の効果の場合と同様に電池の耐久性が向上する。さらに、触媒粉末などの微粒子による電極中の、ガス拡散層や触媒層のガスチャネルの空隙の目詰まりを防止することもできる。その結果、長期にわたって燃料ガスの濃度分極増大による電池電圧が低下しない長寿命の燃料電池を実現することができる。

40

【 0 0 4 1 】

なお、本発明に係る燃料電池システムにおいては、不純物を長時間捕集し蓄積した不純物捕集器 5 は、定期的なメンテナンス時に、不純物捕集器 5 ごと交換することが可能である。また、不純物捕集剤 5 1 を、排出弁 5 5 を解放することにより排出口 5 4 から排出し、新たな不純物捕集剤 5 1 を供給口 5 7 より注入することによっても、交換を行うことが可能である。交換は定期的に行うか否かは不純物捕集剤の導電率などを測定するセンサー 5 8 などによって交換時期を検知して判断することができ、このセンサー 5 8 は、交換時期を知らせる手段となる。

50

【0042】

また、その検知結果に基づいて、自動的に排出弁55を解放し、使用済みの不純物捕集剤を排出するとともに、供給口57に接続されたリザーバータンク（図示せず）より、自動的に供給弁58を解放することによって、新たな不純物捕集剤を不純物捕集器5に供給することができる。なお、気液分離フィルター52も必要に応じて交換することができる。以下に、実施例を用いて本発明に係る燃料電池システムについてより具体的に説明するが、本発明はそれらのみに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】

《実施例1》

10

炭素粉末であるアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック、粒径35nm）を、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製のD1）と混合し、乾燥重量としてPTFEを20重量%含む撥水インクを調製した。このインクを、ガス拡散層の基材となるカーボンペーパー（東レ（株）製のT G P H 0 6 0 H）の上に塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用いて300°Cで熱処理し、ガス拡散層（約200μm）を形成した。

【0044】

一方、炭素粉末であるケッテンブラック（ケッテンブラックインターナショナル（株）製のKettjen Black EC、粒径30nm）上にPt触媒を担持させて得られた触媒体（50重量%がPt）66重量部を、水素イオン伝導材かつ接着剤であるパフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー（米国Aldrich社製の5重量%Naftion分散液）33重量部（高分子乾燥重量）と混合し、得られた混合物を成形して触媒層（10～20μm）を形成した。

20

【0045】

上述のようにして得たガス拡散層と触媒層とを、高分子電解質膜（米国DuPont社のNaftion112膜）の両面に接合し、図5に示す構造を有する膜電極接合体（MEA）を作製した。

つぎに、以上のように作製したMEAの高分子電解質膜の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水、燃料ガスおよび酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。

【0046】

30

一方、20cm×32cm×1.3mmの外寸を有し、かつ深さ0.5mmのガス流路および冷却水流路を有する、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板からなる導電性のセパレータ板を準備した。このセパレータ板を2枚用い、MEAの一方の面に酸化剤ガス流路が成形されたセパレータ板を重ね合わせ、他方の面に燃料ガス流路が成形されたセパレータ板を重ね合わせ、単電池を得た。

【0047】

この単電池を2個積層し、冷却水路溝を成形したセパレータ板2枚で、冷却水路溝がMEA側に位置するようにして挟み込み、2セル積層電池を得た。このパターンを繰り返し、100セル積層電池（スタック）を作製した。このとき、スタックの両端部には、ステンレス鋼製の集電板、電気絶縁材料の絶縁板および端板を配置し、全体を締結ロッドで固定した。このときの締結圧はセパレータの面積当たり15kgf/cm²とした。このようにして燃料電池を得た。

40

【0048】

以上の方法で作製した燃料電池を、図1に示した燃料電池システムに組み込み、燃料ガス用の第一の不純物捕集器5aおよび空気用の第二の不純物捕集器5bそれぞれに、200mlのヒドロキシエチルイミノ二酢酸（HIMDA）水溶液であるナガセケムテックス社製のアクロマーSH250の24重量%溶液を注入した。また、気液分離フィルター52（図6参照）には、ゴアテックスジャパン製のGORE-TEX（R）メンブレンを用いた。このようにして、本発明の実施例1に係る燃料電池システム1を作製した。

【0049】

50

《実施例 2》

燃料ガス用の第一の不純物捕集器 5 a および空気用の第二の不純物捕集器 5 b それぞれに、200m l の蒸留水を注入し、気液分離フィルター 5 2 としては、ゴアテックスジャパン製の GORE-TEX (R) メンブレンを用いた他は、実施例 1 と全く同様の構成を有する燃料電池システム 2 を作製した。

【0050】

《比較例》

燃料ガス用の第一の不純物捕集器 5 a および空気用の第二の不純物捕集器 5 b を設置しなかつた他は、実施例 1 と全く同様の構成を有する比較燃料電池システムを作製した。

【0051】

[評価試験]

以上のようにして得た燃料電池システム 1 および 2 ならびに比較燃料電池システムに、原料ガスとしての 13A ガスおよび酸化剤ガスとしての空気を、それぞれの電極に供給し、電池温度を 70°C、燃料ガス利用率 (U_f) 70%、および空気利用率 (U_o) 40% の条件で、放電試験を行った。なお、燃料ガスおよび空気は、それぞれ 65°C および 70°C の露点を有するように加湿した。

【0052】

図 7 に、燃料電池システム 1 中の燃料電池 A、燃料電池システム 2 中の燃料電池 B、および比較燃料電池システム中の燃料電池 X の寿命特性を示した。図 7 は、燃料電池の作動時間と単電池（セル）1 個当たりの電圧との関係を示すグラフである。

電流密度 300mA/cm²において、燃料電池 A、B および X に含まれる単電池の平均初期電圧は、それぞれ 769mV、762mV および 751mV であった。2700 時間後の平均電圧は、それぞれ 745mV、721mV および 528mV であった。比較用の燃料電池 X の単電池の平均電圧が 223mV 低下したのと比較して、実施例である燃料電池 A および B の単電池の平均電圧は、それぞれ 24mV および 41mV の低下にとどまった。

【0053】

燃料電池 A および B は、比較燃料電池 X と比べて、電極への不純物混入が抑えられているために、初期性能が維持されたと考えられる。ただし、燃料電池 B の場合は、気液分離フィルターのみの効果であるため、触媒粉末などはフィルターで除去可能であるが、金属イオンが非常に微少なミストとともに、多孔質延伸フッ素フィルムを透過した影響が生じたと考えられる。したがって、好ましくはキレート剤と多孔質延伸フッ素フィルムとを同時に用いた方が好ましい。

【0054】

上記不純物捕集剤の他に、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA) として、ナガセケムテックス社製のクワレット OH 35 の 5~100% 溶液、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) として、ナガセケムテックス社製のクレワット DP 80 の 5~100% 溶液、およびライオン社製のディゾルビン D-50 の 5~100% 溶液、トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA) として、ナガセケムテックス社製のクレワット TH の 5~40% 溶液、グルコン酸として、ナガセケムテックス社製のクレワット GL の 5~20% 溶液、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) として、ナガセケムテックス社製のクレワット N 2 の 5~20% 溶液、クワレット S 2 の 5~20% 溶液、クワレット AM の 5~20% 溶液およびクワレット BM の 5~50% 溶液、ならびにライオン社製のディゾルビン E-39 の 5~39% 溶液、ニトリロ酢酸 (NTA) として、ライオン社製のディゾルビン A-40 の 5~37% 溶液、ピロリジン系として、オリエンタル技研工業社製のオリトール S-3000 の 5~20% 溶液、ヒドロキシエタンジホスホン酸として、ライオン社製のフェリオックス 115 の 5~60% 溶液などを用いた場合も、実施例 1 と同様の効果が得られた。

【0055】

なお、キレート剤水溶液の濃度の上限、下限は、改質器、変成器等からの触媒粉末の排出

10

20

30

40

50

量と配管部材の金属比表面積量、配管材料等の選択状況により、キレート部材の適切な交換時期が異なることに影響し、本発明の不純物除去の効果に影響するものではない。

【0056】

【発明の効果】

以上のような構成を有する本発明に係る燃料電池システムによれば、燃料電池内の触媒層および拡散層への触媒・ごみ・ほこりなどの拡散を防止することができ、通気性に障害をもたらさないため、長期にわたり性能劣化が少なく信頼性が高い燃料電池システムを実現することができる。

また、燃料電池の電極表面の高分子電解質および高分子電解質膜へに金属イオンの拡散が防止することができ、水素イオン伝導性能に障害をもたらさないため、長期にわたり性能劣化が少なく信頼性が高い燃料電池システムを提供することができる。10

さらに、金属イオン種の触媒表面への析出・吸着が防止され、長期にわたり性能劣化が少なく信頼性が高い燃料電池システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における燃料電池システムの構成を示す図である。

【図2】従来の燃料電池システムの構成を示す図である。

【図3】固体高分子電解質型燃料電池の単電池の一部の構造を説明するための概略断面図である。

【図4】固体高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を説明するための概略断面図である。20

【図5】単電池の構成を詳細に示す概略断面図である。

【図6】本発明における不純物捕集器の構造を説明するための概略部分断面図である。

【図7】本発明の実施例および比較例において、燃料電池の作動時間と単電池（セル）1個当たりの電圧との関係を示すグラフである。

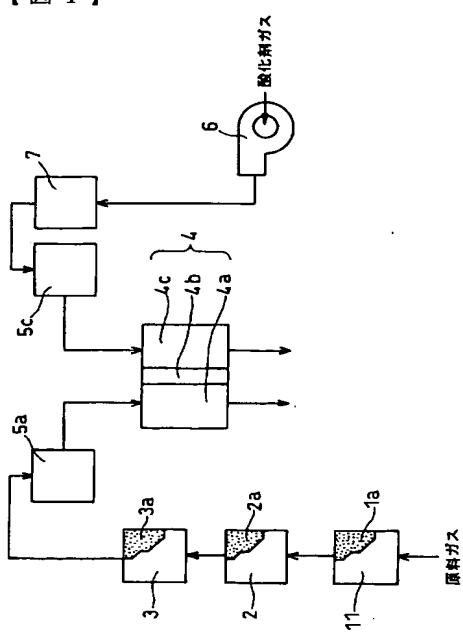
【符号の説明】

- 1 改質器
- 1 a 改質触媒
- 2 变成器
- 2 a 变成触媒
- 3 一酸化炭素除去器
- 3 a 一酸化炭素除去触媒
- 4 燃料電池スタック
- 4 a 燃料極
- 4 b 高分子電解質膜
- 4 c 空気極
- 5 不純物捕集器
- 5 a 不純物捕集器
- 5 c 不純物捕集器
- 6 送気装置
- 7 加湿器

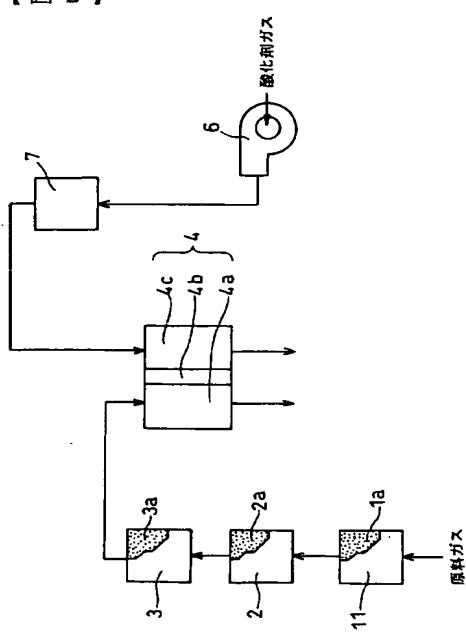
30

40

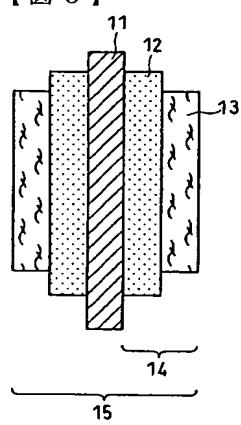
【図1】



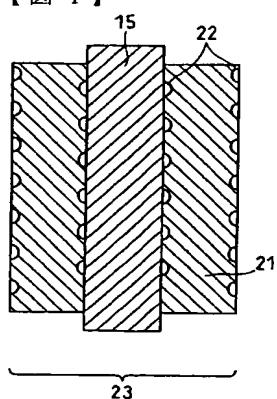
【図2】



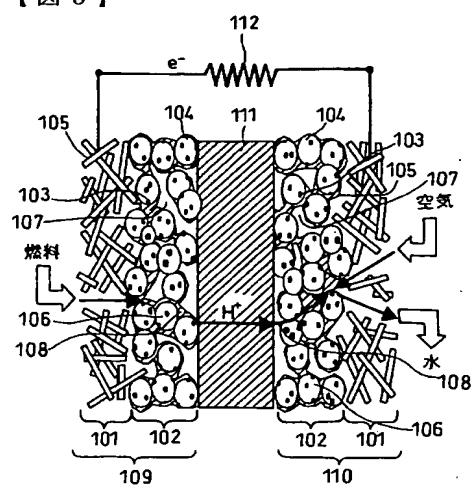
【図3】



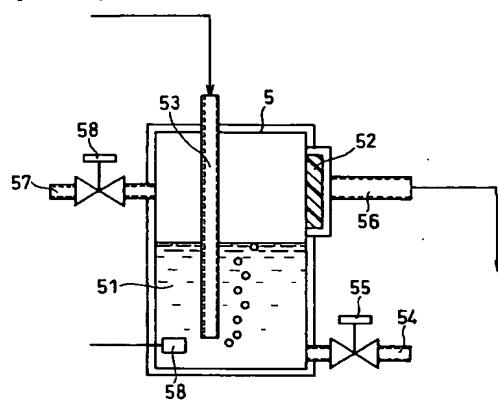
【図4】



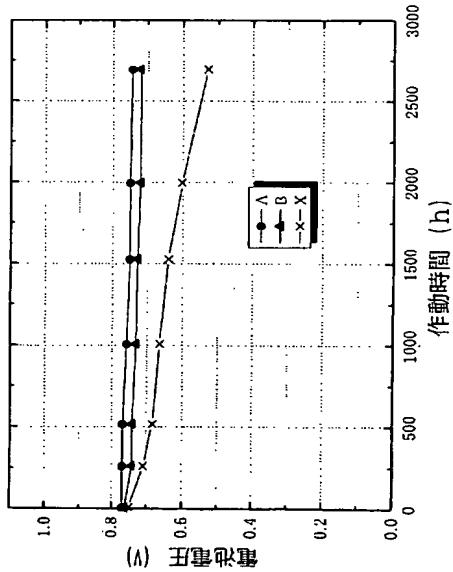
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 71/36	B 0 1 D 71/36	
H 0 1 M 8/06	H 0 1 M 8/06	G
H 0 1 M 8/10	H 0 1 M 8/10	

(72) 発明者 古佐小 慎也
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 浦田 ▲隆▼行
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA14 GA33 GA44 HA48 KA01 KB14 KB19 MA03 PB17 PB18
PC69
4D020 AA10 BA15 BA16 BA19 CB01 CD02
5H026 AA06
5H027 AA06 BA01 BA16 BA17

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates that catalyst metallurgy group ion etc. mixes especially in a fuel cell about the fuel cell system containing a polyelectrolyte mold fuel cell to the fuel cell system which can be prevented effectively.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

The fuel cell system containing the conventional polyelectrolyte mold fuel cell is carrying out the configuration as shown in drawing 2. Drawing 2 is drawing showing the conventional fuel cell structure of a system. namely, the conventional fuel cell system -- the hydrogen from material gas -- it has the fuel cell 4 connected to the lower stream of a river of the reforming machine 1 made to generate rich fuel gas, the transformer 2 connected to the lower stream of a river of the reforming machine 1 through piping, the carbon monoxide removal machine 3 connected to the lower stream of a river of a transformer 2 through piping, and the carbon monoxide removal machine 3 through piping.

[0003]

The interior of the reforming machine 1 is filled up with reforming catalyst 1a for advancing a reforming reaction. Moreover, the interior of a transformer 2 is filled up with conversion catalyst 2a for advancing a conversion reaction. Furthermore, the carbon monoxide removal machine 3 interior is filled up with carbon monoxide removal catalyst 3a for advancing a carbon monoxide removal reaction. And fuel electrode 4a formed in the front face of polyelectrolyte film 4b for conveying a hydrogen ion alternatively and polyelectrolyte film 4b and air pole 4c are prepared in the interior of the fuel cell stack 4. Air is supplied to a fuel cell 4 through a humidifier 7 by supplied-air equipment 6 if needed.

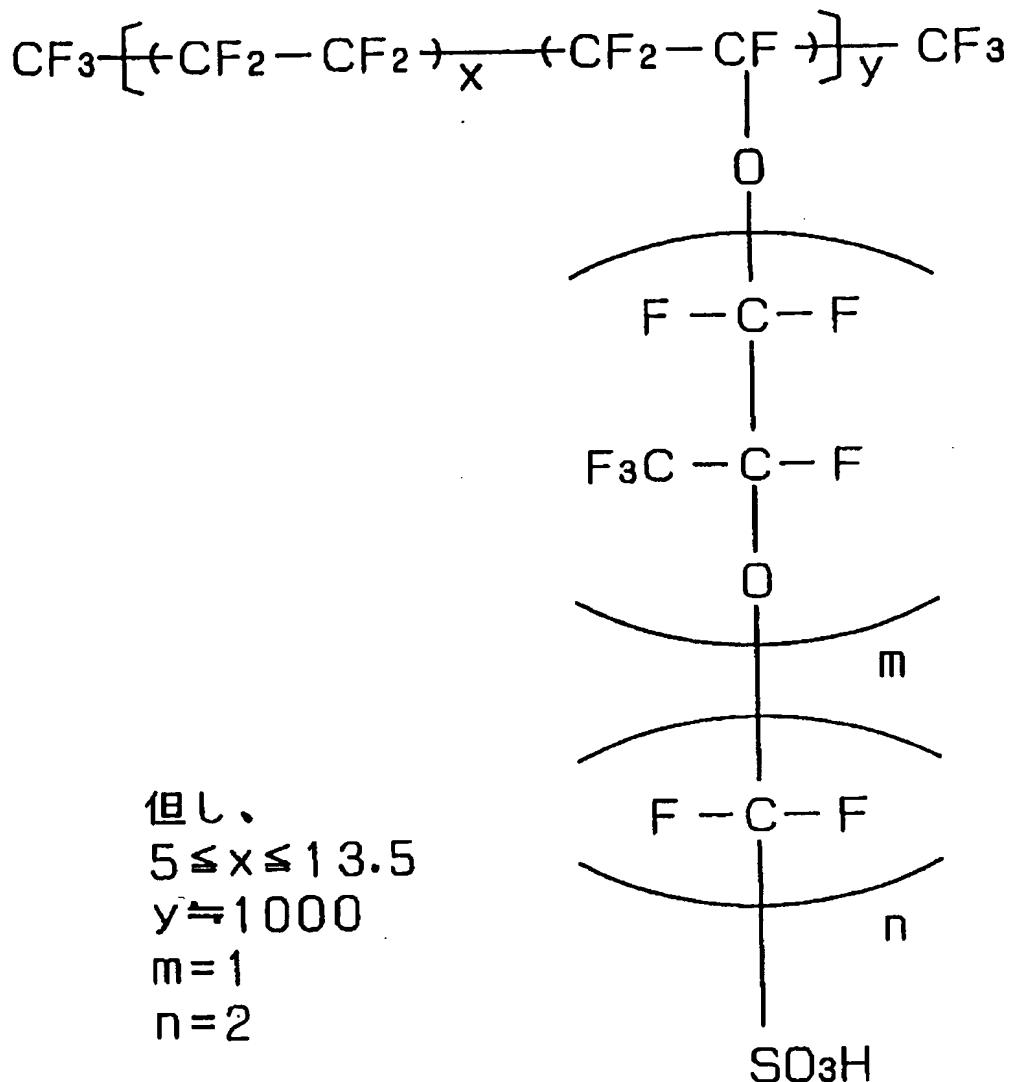
[0004]

Below, the general configuration of the conventional polyelectrolyte mold fuel cell stack is explained. The fuel cell using a polyelectrolyte is making the fuel gas containing hydrogen, and the oxidant gas containing oxygen, such as air, react electrochemically, and makes coincidence generate power and heat. Drawing 3 is an outline sectional view for explaining a part of structures of the cell of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell. As shown in drawing 3, a catalyst bed 12 is formed in both sides of the polyelectrolyte film 11 to which a hydrogen ion is conveyed alternatively with the mixture of the catalyst object which carbon powder is made to support the metal catalyst of a platinum system, and is acquired, and a hydrogen ion conductivity polyelectrolyte.

[0005]

As current and polyelectrolyte film 11, it is a chemical formula (1). :

[0006]**[Formula 1]**



[0007]

Generally the polyelectrolyte film (for example, Nafion film made from U.S. Du Pont etc.) which comes out and consists of perfluorocarbon sulfonic acid shown is used. And it has permeability and electronic conduction nature in the external surface of said catalyst bed 12, for example, the gaseous diffusion layer 13 is formed in it with water-repellent carbon paper. This catalyst bed 12 and the gaseous diffusion layer 13 are doubled, and it is called an electrode 14.

[0008]

Next, the fuel gas and oxidant gas to supply leak outside, or around an electrode, gas-seal material and a gasket are arranged on both sides of the polyelectrolyte film so that two kinds of gas may not be mixed mutually. It unites with an electrode and the polyelectrolyte film, and this sealant and gasket are assembled beforehand, and call MEA(electrolyte membrane electrode zygote) 15 what combined these [all].

[0009]

As shown in drawing 4 , the conductive separator plate 21 for fixing MEA15 mechanically is arranged on the outside of MEA15. Drawing 4 is an outline sectional view for explaining the structure of the cell of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell. Reactant gas is supplied to the field of an electrode and the gas passageway 22 for carrying away generation gas and surplus gas is formed in the part in contact with MEA15 of the separator plate 21. Although a gas passageway can also be prepared apart from a separator plate, the method which establishes a slot in the front face of a separator plate, and forms a gas passageway is common. Thus, about [0.8V] electromotive force can be generated with one cell by fixing MEA15 with the separator plate 21 of a pair, supplying fuel gas to the gas passageway of one side, and supplying oxidant gas to the gas passageway of another side.

[0010]

What is obtained by fixing MEA with the separator plate of a pair is called a cell 23. However, since the electrical potential difference of several volts to hundreds of volts is usually needed when using a fuel cell as a power source, only the number which needs a cell 23 is connected with a serial in fact. At this time, a gas passageway 22 is formed in both sides of the both sides of a separator 21, and it is made a serial connection configuration by the repeat of a separator / MEA / separator / MEA.

[0011]

In order to supply gas to a gas passageway, it branches in the number corresponding to the number of sheets of the separator plate which uses piping which supplies gas, and the fixture for piping which connects the branching place with a direct separator-like slot is needed. An external manifold is called for the manifold of the type which connects this fixture directly from piping for supplying a manifold, and a call and the especially above fuel gas. Moreover, there is a thing of the format called the internal manifold which simplified structure more in this manifold. An internal manifold prepares the penetrated hole in the separator plate in which the gas passageway was formed, and supplies direct gas for the entrance of a gas passageway to it from through and this hole even to this hole at a gas passageway.

[0012]

The gaseous diffusion layer 101 and catalyst bed 102 which constitute the electrode of the above fuel cells are explained using drawing 5. The gaseous diffusion layer 101 mainly has the following three functions. The first function is a function to diffuse reactant gas, in order to supply reactant gas, such as fuel gas or oxidant gas, to the catalyst 103 in a catalyst bed 102 at homogeneity from the gas passageway located outside at the pan of the gaseous diffusion layer 101. The second function is a function which discharges promptly the water generated by the reaction by the catalyst bed 102 to a gas passageway. The third function is a function which conducts an electron required for a reaction, or the electron generated. That is, high reactant gas permeability, steam permeability, and electronic conduction nature are needed for a gaseous diffusion layer.

[0013]

As a conventional general technique, in order to give gas permeability, giving a vesicular structure to the gaseous diffusion layer 101 is performed using conductive porosity base materials, such as the carbon impalpable powder and the ostomy material which have the structure structure which developed into the gaseous diffusion layer 101, carbon paper, and a carbon cross. Moreover, in order to give steam permeability, distributing the water-repellent macromolecule which makes a fluororesin representation in a gaseous diffusion layer etc. is performed. Furthermore, in order to give electronic conduction nature, constituting a gaseous diffusion layer from electronic conduction nature ingredients, such as carbon fiber 105, a metal fiber, and carbon impalpable powder, is performed.

[0014]

Next, a catalyst bed 102 mainly has the following four functions. The first function is a function which supplies reactant gas, such as fuel gas supplied from the gaseous diffusion layer, or oxidant gas, to the reaction site of a catalyst bed. The second function is a function to transmit promptly the hydrogen ion required for a reaction or the hydrogen ion generated on a catalyst 103 to an electrolyte membrane. Furthermore, the third function is a function which conducts an electron required for a reaction, or the electron generated. The fourth function is the high catalyst engine performance and its large reaction area for making it react promptly. That is, high reactant gas permeability, hydrogen ion permeability, electronic conduction nature, and the catalyst engine performance are needed for a catalyst bed.

[0015]

As a conventional general technique, in order to give gas penetrability, using the carbon impalpable powder 104 and the ostomy material which have the developed structure structure, a vesicular structure is given to a catalyst bed 102 and constituting the gas channel 107 is performed. Moreover, in order to give hydrogen ion penetrability, distributing a polyelectrolyte 105 near the catalyst in a catalyst bed, and making the hydrogen ion network 108 form is performed.

[0016]

Moreover, in order to give electronic conduction nature, catalyst support 104 is used with electronic conduction nature ingredients, such as carbon impalpable powder and a carbon fiber, and constituting the electronic channel 106 is performed. Furthermore, in order to raise the catalyst engine performance, the high metal catalyst 103 of the labile represented by platinum is made to support on carbon impalpable powder as a very detailed particle whose particle size is several nm, and high-distributing the acquired catalyst object in a catalyst bed is performed.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In order to stabilize smoothly the generation-of-electrical-energy reaction in the electrode of the above fuel cells over a long period of time and to perform it, it is necessary to remove the impurity in fuel gas or air. So, in the conventional polyelectrolyte mold fuel cell system, a HEPA filter is used near air-suction-system opening, ion exchange resin is used for the cooling water network connected with a humidifier, a reforming machine, etc., and the device which removes the impurity of an air processing subsystem or a fuel system is performed. For example, the filter for reducing the impurity in air is indicated by the patent reference 1, and the filter using the several microns metal mesh for removing impurities, such as catalyst powder, is indicated by the patent reference 2 in the reforming machine.

[0018]

Here, aluminum 2O₃ nickel, Ru, etc. which are a catalyst, aluminum 2O₃ which is such support, whose ZnO₂, TiO₂, MgO(s), etc. are such support, such as Pt, Pd, Rh, Ru, etc. which are noble-metals system catalysts, such as Cu-Zn, Fe-Cr, etc. which are a transition-metals system catalyst from dedropping and a transformer, ZnO₂, TiO₂, MgO, etc. drop out of a reforming machine. Moreover, aluminum 2O₃ which is the support, such as Pt, Ru, etc. which are a precious metal catalyst, ZnO₂, TiO₂, MgO, etc. drop out of a carbon monoxide removal machine. Furthermore, the example using an ion-exchange unit and a particle filter is indicated by the patent reference 3 about the removal approach of the impurity in the system which uses the generation water of a fuel cell for reformed gas.

[0019]

However, a part of fuel gas containing a steam is Myst-like, and the metal ion from the ingredient which constitutes the various containers which dissolved into Myst, and piping, the metal ion which dissolved from the above-mentioned catalyst powder, very very small catalyst powder, etc. cannot be removed by the approach using the metal mesh of a conventional example like the patent reference 2 above-mentioned publication. That is, a Myst-like impurity is unremovable. Moreover, even if it used the ion-exchange unit like the patent reference 3 above-mentioned publication, it was difficult to remove a Myst-like impurity.

[0020]

moreover, fuel gas -- hydrogen -- since it is rich reducibility gas, even when corrosive small metals, such as stainless steel (SUS316), are used very much for a container or piping, the corrosion resistance oxide skin which is on the surface of stainless steel is returned, and metal ions, such as Fe, nickel, and Cr, are easy to be eluted. However, it was difficult to remove the metal ion contained in Myst like the case of catalyst powder by the above-mentioned conventional approach. Furthermore, although the impurity contained in air was usually removed using the HEPA filter or the charcoal filter, it was difficult the impurity to remove the metal ion from the container contained in the gas of the latter part of a humidifier, piping, etc. like the above-mentioned fuel gas.

[0021]

[Patent reference 1]

JP,2002-216828,A

[Patent reference 2]

JP,11-54139,A

[Patent reference 3]

JP,2002-75428,A

[0022]

When the above-mentioned metal ion is supplied to the electrodes 109 and 110 and the polyelectrolyte film 111 of the generation-of-electrical-energy section of a fuel cell, first, a hydrogen ion is permuted by the metal ion, the conduction pass of a hydrogen ion is checked in the ion exchange group of the polyelectrolyte 105 by which coating was carried out on the surface of the catalyst, and the hydrogen ion conductivity of the hydrogen ion network 108 falls. Moreover, in order that the amount of hydration of the ion exchange group permuted by the metal ion may decrease, the water content of a polyelectrolyte 105 falls.

[0023]

Consequently, the water content of a nearby ion exchange group falls further, the conduction networks 108 of a hydrogen ion decrease in number, and hydrogen ion conductivity falls. And ion resistance of an electrode increases and electrode voltage falls. If the amount of supply of a metal ion increases, this phenomenon will be produced also in the polyelectrolyte film 111, the internal resistance of a fall, i.e., a cell, will increase [the hydrogen ion conductivity of the whole system of a cell], and cell voltage will fall. This phenomenon is produced also in an air pole 110 also in a fuel electrode 109.

[0024]

Moreover, when particles, such as the above-mentioned catalyst powder, are supplied to electrodes 109 and 110, the opening of the gas channel 107 of the gaseous diffusion layer 101 or a catalyst bed 102 is got blocked, and supply of fuel gas may be checked. Consequently, the concentration polarization of fuel gas increases and cell voltage falls. Moreover, since catalyst support, such as aluminum 2O₃, and ZnO₂, TiO₂, MgO, is hydrophilic properties, the gas channel 107 to which catalyst powder adhered serves as a hydrophilic property, it is tended to get humidification water blocked, and the blinding by water, i.e., a flooding phenomenon, becomes easy to happen.

[0025]

Furthermore, when a fuel cell system is suspended and hydrogen gas is removed, the potential of a fuel electrode rises. The elution of a catalyst metal happens at this time, and contamination of a polyelectrolyte which was produced when it was the above-mentioned metal ion arises. Furthermore, the above-mentioned metal ion and the metal eluted from catalyst powder deposit on the front face of the catalyst in an electrode, and the problem which falls the activity area of a catalyst is also produced.

Then, in consideration of the above troubles, this invention removes impurities, such as a catalyst and a metal ion, and aims at offering the polyelectrolyte mold fuel cell system equipped with the function which washes fuel gas and air.

[0026]

[Means for Solving the Problem]

This invention relates to the fuel cell system characterized by providing at least one side of the second impurity collector containing the chelating agent for removing the impurity contained in the oxidant gas supplied to the first impurity collector and said fuel cell containing the chelating agent for removing the impurity contained in the fuel supplied to a polyelectrolyte mold fuel cell and said fuel cell.

[0027]

Moreover, it is desirable that it is at least one sort chosen from the group which said chelating agent becomes from ethylenediaminetetraacetic acid, the hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid, a diethylenetriamine pentaacetic acid, triethylenetetramine 6 acetic acid, nitrilotriacetic acid, a gluconic acid, hydroxy ethylimino 2 acetic acid, a pyrrolidine, and hydroxy ethane diphosphonic acid.

[0028]

Moreover, it is desirable that said impurity collector contains a porosity extension fluororesin film. Moreover, it is desirable that said first impurity collector and said second impurity collector are installed in the upstream of the inlet-port section for fuels in said fuel cell and the inlet-port section for oxidant gas, respectively.

[0029]

According to this invention which has such a configuration, impurities, such as a catalyst and a metal ion, are removed, it has the function which washes fuel gas and air, and it becomes possible to offer the polyelectrolyte mold fuel cell system which maintained high gaseous diffusion ability and hydrogen ion conductivity and which demonstrates the higher engine performance over a long period of time.

[0030]

[Embodiment of the Invention]

This invention relates to the fuel cell system characterized by providing at least one side of the second impurity collector for removing the impurity contained in the oxidant gas supplied to the first impurity collector and said fuel cell for removing the impurity contained in the fuel supplied to a polyelectrolyte mold fuel cell and said fuel cell.

The gestalt of operation of the fuel cell system concerning this invention is explained below, referring to a drawing. Drawing 1 is drawing showing the fuel cell structure of a system in the gestalt of operation of this invention.

[0031]

the fuel cell system concerning the gestalt of this operation -- the hydrogen from material gas -- with the reforming machine 1 made to generate rich fuel gas The transformer 2 connected to the lower stream of a river of the reforming machine 1 through piping, and the carbon monoxide removal machine 3 connected to the lower stream of a river of a transformer 2 through piping, It has the fuel cell 4 connected to the lower stream of a river of first impurity collector 5a connected to the lower stream of a river of the carbon monoxide removal machine 3 through piping, and first impurity collector 5a through piping.

The interior of the reforming machine 1 is filled up with reforming catalyst 1a for advancing a reforming reaction. The interior of a transformer 2 is filled up with reforming catalyst 2a for advancing a conversion

reaction. The interior of the carbon monoxide removal machine 3 is filled up with carbon monoxide removal catalyst 3a for advancing a carbon monoxide removal reaction.

[0032]

Fuel electrode 4a and air pole 4c which were formed in the front face of polyelectrolyte film 4b for conveying a hydrogen ion alternatively and polyelectrolyte film 4b are prepared in the interior of a fuel cell 4.

Moreover, air is supplied to the fuel cell 4 connected to the lower stream of a river of second impurity collector 5b connected with the humidifier 7 through the humidifier 7 if needed, and second impurity collector 5b by supplied-air equipment 6 through piping.

[0033]

A detail is explained using drawing 6 about the structure of first impurity collector 5a and second impurity uptake section 5b. First impurity collector 5a and second impurity uptake section 5b have the same structure fundamentally. Drawing 6 is an outline fragmentary sectional view for explaining the structure of an impurity collector.

The fuel gas or air containing an impurity is introduced into the liquefied impurity scavenger 51 through the introductory tubing 53 (aeration (bubbling)), and uptake of the impurity is carried out to the impurity scavenger 51. Myst occurs in the impurity scavenger 51 and an impurity may mix into Myst. Therefore, the vapor-liquid-separation filter 52 may be preferably installed as the further impurity uptake section, it may leave a Myst-like impurity in an impurity collector, and only fuel gas or air, and a steam may be made to discharge through a communication trunk 56.

[0034]

At least one sort of chelating agents chosen from the group which consists of ethylenediaminetetraacetic acid, the hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid, a diethylenetriamine pentaacetic acid, triethylenetetramine 6 acetic acid, nitrilotriacetic acid, a gluconic acid, hydroxy ethylimino 2 acetic acid, and a pyrrolidine as an impurity scavenger used for the impurity scavenger 51, for example can be used.

A chelating agent is underwater connected with a metal ion by 1:1, and it is explained that complex ion is formed and a metal blockade is chemically carried out by coordinate bond. The chelating agent has the molecular structure of a form like the scissors of a crab in image, and as the part of the scissors wraps in a metal ion, it blocks. That is, the metal ion in fuel gas or air is removable with an operation of this chelating agent.

[0035]

The following are mentioned as a concrete example of representation of the above-mentioned chelating agent.

As ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), KUREWATTO N2 by the NAGASEKEMU tex company, the mulberry let S2, the mulberry let AM, the mulberry let BM, LION DIZORUBIN E-39, etc. are mentioned, for example, and the mulberry let OH35 by the NAGASEKEMU tex company etc. is mentioned as hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid (HEDTA), for example.

Moreover, as a diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA), KUREWATTO DP 80 by the NAGASEKEMU tex company, LION DIZORUBIN D-50, etc. are mentioned, for example, and KUREWATTO TH by the NAGASEKEMU tex company etc. is mentioned as triethylenetetramine 6 acetic acid (TTHA), for example.

[0036]

As nitrilotriacetic acid (NTA), LION DIZORUBIN A-40 etc. is mentioned, for example, and KUREWATTO GL by the NAGASEKEMU tex company etc. is mentioned as a gluconic acid, for example. Moreover, as hydroxy ethylimino 2 acetic acid (HIMDA), AKUROMA SH250 by the NAGASEKEMU tex company etc. is mentioned, for example, and the cage toll S-3000 by the oriental **** industrial company etc. is mentioned as a pyrrolidine, for example. Furthermore, as hydroxy ethane diphosphonic acid, LION ferry OKKUSU 115 etc. is mentioned, for example.

[0037]

As for the above chelating agents, it is desirable to use in the state of a water solution, and the concentration should just be 10 - 30 % of the weight.

Moreover, the amount to the capacity of the chelating agent poured into the container which constitutes the impurity collector 5, the fuel gas of a chelating agent, or the flow rate of oxidant gas etc. is the range which does not spoil the effectiveness of this invention, and this contractor should just choose it suitably.

[0038]

As mentioned above, uptake of most of catalyst powder and support powder can be carried out into the impurity scavenger 51 of the shape of a liquid which mixed the chelating agent. However, particles, such as

some catalyst powder and powder of catalyst support, are mixed very much in Myst in the impurity scavenger 51. Then, in order to carry out uptake of the above-mentioned particle, it is desirable to install the vapor-liquid-separation filters 52, such as a porosity extension fluorine film, as the further impurity uptake section.

As a concrete example of representation of said porosity extension fluorine film, the GORE-TEX (R) membrane made from Gore-tex SUJAPAN etc. is mentioned, for example. Only fuel gas or air, and a steam can be made to penetrate, and this vapor-liquid-separation filter enables it to prevent supplying catalyst powder and the powder of catalyst support to the electrode of a fuel cell.

[0039]

The effectiveness of the above impurity collectors 5 can protect that a metal ion is supplied to the electrode and polyelectrolyte film of the generation-of-electrical-energy section of a fuel cell. And in the ion exchange group of the polyelectrolyte by which coating was carried out on the surface of the catalyst, without permuting a hydrogen ion and said metal ion, the conduction pass of a hydrogen ion can be held over a long period of time, and the hydrogen ion conductivity by the hydrogen ion network can be maintained.

Therefore, decline in the water content of the polyelectrolyte by the permutation of a metal ion can also be prevented, and this can also protect the fall of hydrogen ion conductivity by the hydrogen ion network. Consequently, the internal resistance of a cell can be low maintained over a long period of time, and the endurance of a cell can be raised.

[0040]

Moreover, it also becomes possible to prevent that the metal eluted from catalyst powder deposits on the catalyst front face in an electrode, and it becomes possible [also preventing reduction of the activity area of the catalyst by metal deposit]. Therefore, the reaction area of an electrode is maintained over a long period of time, and the endurance of a cell improves like the case of the above-mentioned effectiveness.

Furthermore, the blinding of the opening of the gas channel of the gaseous diffusion layer in the electrode by particles, such as catalyst powder, or a catalyst bed can also be prevented. Consequently, the long lasting fuel cell with which the cell voltage by concentration polarization increase of fuel gas does not fall over a long period of time is realizable.

[0041]

In addition, in the fuel cell system concerning this invention, the impurity collector 5 which carried out uptake of the impurity for a long time, and accumulated it can be exchanged the whole impurity collector 5 at the time of a periodical maintenance. Moreover, exchanging is possible by releasing an exhaust valve 55 for the impurity scavenger 51 also by discharging from an exhaust port 54 and pouring in the new impurity scavenger 51 from a feed hopper 57. Whether exchange is performed periodically can detect and judge an exchange stage by the sensor 58 which measures the conductivity of an impurity scavenger etc., and this sensor 58 serves as a means to tell an exchange stage.

[0042]

Moreover, while releasing an exhaust valve 55 automatically and discharging a used impurity scavenger based on the detection result, a new impurity scavenger can be supplied to the impurity collector 5 by releasing the supply valve 58 automatically from the reservoir tank (not shown) connected to the feed hopper 57. In addition, the vapor-liquid-separation filter 52 is also exchangeable if needed.

Although explained more concretely about the fuel cell system which uses an example below and is applied to this invention, this inventions are not those things limited to seeing.

[0043]

[Example]

<<example 1>>

The acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. DIN of make a turnip a rack, particle size of 35nm) which is carbon powder was mixed with the aquosity dispersion (D1 by Daikin Industries, LTD.) of polytetrafluoroethylene (PTFE), and the water-repellent ink which contains PTFE 20% of the weight as dry weight was prepared. This ink was applied and infiltrated on the carbon paper (TGPH060H by Toray Industries, Inc.) used as the base material of a gaseous diffusion layer, it heat-treated at 300 degrees C using hot air drying equipment, and the gaseous diffusion layer (about 200 micrometers) was formed.

[0044]

the KETCHIEN black (Ketjen Black EC made from KETCHIEN Black International --) which is carbon powder on the other hand The catalyst object (50 % of the weight is Pt) 66 weight section which was made to support Pt catalyst and was obtained on the particle size of 30nm It mixed with the perfluorocarbon-sulfonic-acid ionomer (5-% of the weight Nafion dispersion liquid made from U.S. Aldrich) 33 weight

section (macromolecule dry weight) which are hydrogen ion conduction material and a binder, the obtained mixture was fabricated, and the catalyst bed (10-20 micrometers) was formed.

[0045]

The gaseous diffusion layer and catalyst bed which were obtained as mentioned above were joined to both sides of the polyelectrolyte film (Nafion112 film of U.S. Du Pont), and the membrane electrode zygote (MEA) which has the structure shown in drawing 5 was produced.

Next, the gasket plate made of rubber was joined to the periphery section of the polyelectrolyte film of MEA produced as mentioned above, and cooling water, fuel gas, and the manifold hole for oxidant gas circulation were formed.

[0046]

The conductive separator plate which consists of a graphite plate which has ** outside 20cmx32cmx1.3mm, and, on the other hand, has a gas passageway with a depth of 0.5mm and cooling water passage, and into which phenol resin was infiltrated was prepared. Superposition and a cell were obtained for the separator plate with which fuel gas passage was fabricated by the field of superposition and another side in the separator plate with which oxidant gas passage was fabricated by one field of MEA using these two separator plates.

[0047]

The two-piece laminating of this cell was carried out, with two separator plates which fabricated the cooling water way slot, as the cooling water way slot was located, it put between the MEA side, and 2 cel layer built cell was obtained. This pattern was repeated and the 100 cel layer built cell (stack) was produced. At this time, the collecting electrode plate made from stainless steel, the electric insulating plate of an electrical insulation material, and the end plate have been arranged in the both ends of a stack, and the whole was fixed to them with the conclusion rod. The bonding pressure at this time was made into 15 kgf/cm² per area of a separator. Thus, the fuel cell was obtained.

[0048]

the fuel cell system which showed the fuel cell produced by the above approach to drawing 1 -- incorporating -- first impurity collector 5a for fuel gas, and second impurity collector 5b for air -- it was alike, respectively and the 24-% of the weight solution of AKUROMA SH250 by the NAGASEKEMU tex company which is a 200ml hydroxy ethylimino 2 acetic-acid (HIMDA) water solution was poured in. Moreover, the GORE-TEX (R) membrane made from Gore-tex SUJAPAN was used for the vapor-liquid-separation filter 52 (refer to drawing 6). Thus, the fuel cell system 1 concerning the example 1 of this invention was produced.

[0049]

<<example 2>>

first impurity collector 5a for fuel gas, and second impurity collector 5b for air -- it was alike, respectively, 200ml distilled water was poured in, and the fuel cell system 2 which the GORE-TEX (R) membrane made from Gore-tex SUJAPAN was used, and also has the completely same configuration as an example 1 was produced as a vapor-liquid-separation filter 52.

[0050]

Example of <<comparison>>

The comparison fuel cell system which first impurity collector 5a for fuel gas and second impurity collector 5b for air were not installed, and also has the completely same configuration as an example 1 was produced.

[0051]

[Evaluation trial]

The air as 13A gas and oxidant gas as material gas was supplied to each electrode, and the spark test was performed for cell temperature to the fuel cell systems 1 and 2 and comparison fuel cell system which were obtained as mentioned above on conditions (70 degrees C, fuel gas utilization factor (Uf)70%, and air utilization rate (Uo)40%). In addition, fuel gas and air were humidified so that it might have a dew-point (65 degrees C and 70 degrees C), respectively.

[0052]

The life property of the fuel cell A in the fuel cell system 1, the fuel cell B in the fuel cell system 2, and the fuel cell X in a comparison fuel cell system was shown in drawing 7 . Drawing 7 is a graph which shows the relation between the operating time of a fuel cell, and the electrical potential difference per cell (cel). In current density 300 mA/cm², the average initial voltage of the cell contained in fuel cells A, B, and X was 769mV, 762mV, and 751mV, respectively. The average electrical potential differences of 2700 hours after were 745mV, 721mV, and 528mV, respectively. As compared with the average electrical potential

difference of the cell of the fuel cell X for a comparison having fallen by 223mV, the average electrical potential difference of the cell of the fuel cells A and B which are examples remained in the fall (24mV and 41mV), respectively.

[0053]

Since impurity mixing to an electrode is suppressed compared with the comparison fuel cell X, fuel cells A and B are considered that the initial engine performance was maintained. However, although catalyst powder etc. is removable with a filter since it is the effectiveness of only a vapor-liquid-separation filter in the case of a fuel cell B, a metal ion is considered that the effect which penetrated the porosity extension fluorine film with very very small Mist arose. Therefore, it is more desirable to use a chelating agent and a porosity extension fluorine film for coincidence preferably.

[0054]

Besides the above-mentioned impurity scavenger, as hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid (HEDTA) As 5 - 100% solution of the mulberry let OH35 by the NAGASEKEMU tex company, and a diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) As 5 - 100% solution of KUREWATTO DP 80 by the NAGASEKEMU tex company and 5 - 100% solution of LION DIZORUBIN D-50, and triethylenetetramine 6 acetic acid (TTHA) As 5 - 40% solution of KUREWATTO TH by the NAGASEKEMU tex company, and a gluconic acid As 5 - 20% solution of KUREWATTO GL by the NAGASEKEMU tex company, and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 5 - 20% solution of KUREWATTO N2 by the NAGASEKEMU tex company, 5 - 20% solution of the mulberry let S2, As 5 - 20% solution of the mulberry let AM, 5 - 50% solution of the mulberry let BM and 5 - 39% solution of LION DIZORUBIN E-39, and a NITORIRO acetic acid (NTA) As 5 - 37% solution of LION DIZORUBIN A-40, and a pyrrolidine system Also when 5 - 60% solution of LION ferry OKKUSU 115 etc. was used as 5 - 20% solution of the cage toll S-3000 by the oriental **** industrial company, and hydroxy ethane diphosphonic acid, the same effectiveness as an example 1 was acquired.

[0055]

In addition, according to selection situations, such as a discharge of the catalyst powder from a reforming machine, a transformer, etc., the amount of metal specific surface area of a piping member, and a piping material, the upper limit of the concentration of a chelating agent water solution and a minimum influence that the suitable exchange stages of a chelate member differ, and do not influence the effectiveness of impurity removal of this invention.

[0056]

[Effect of the Invention]

Since according to the fuel cell system concerning this invention which has the above configurations diffusion of the catalyst, contaminant, dust, etc. to the catalyst bed and diffusion layer in a fuel cell can be prevented and a failure is not brought to permeability, a reliable fuel cell system with little performance degradation is realizable over a long period of time.

moreover, since it can be alike to the polyelectrolyte and polyelectrolyte film of an electrode surface of a fuel cell, diffusion of a metal ion can be prevented and a failure is not brought to the hydrogen ion conduction engine performance, a reliable fuel cell system with little performance degradation can be offered over a long period of time.

Furthermore, a deposit and adsorption on the catalyst front face of a metal ion kind are prevented, and a reliable fuel cell system with little performance degradation can be offered over a long period of time.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the fuel cell structure of a system in the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the conventional fuel cell structure of a system.

[Drawing 3] It is an outline sectional view for explaining a part of structures of the cell of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[Drawing 4] It is an outline sectional view for explaining the structure of the cell of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[Drawing 5] It is the outline sectional view showing the configuration of a cell in a detail.

[Drawing 6] It is an outline fragmentary sectional view for explaining the structure of the impurity collector in this invention.

[Drawing 7] In the example and the example of a comparison of this invention, it is the graph which shows the relation between the operating time of a fuel cell, and the electrical potential difference per cell (cel).

[Description of Notations]

- 1 Reforming Machine
- 1a Reforming catalyst
- 2 Transformer
- 2a Conversion catalyst
- 3 Carbon Monoxide Removal Machine
- 3a Carbon monoxide removal catalyst
- 4 Fuel Cell Stack
- 4a Fuel electrode
- 4b Polyelectrolyte film
- 4c Air pole
- 5 Impurity Collector
- 5a Impurity collector
- 5c Impurity collector
- 6 Supplied-Air Equipment
- 7 Humidifier

[Translation done.]

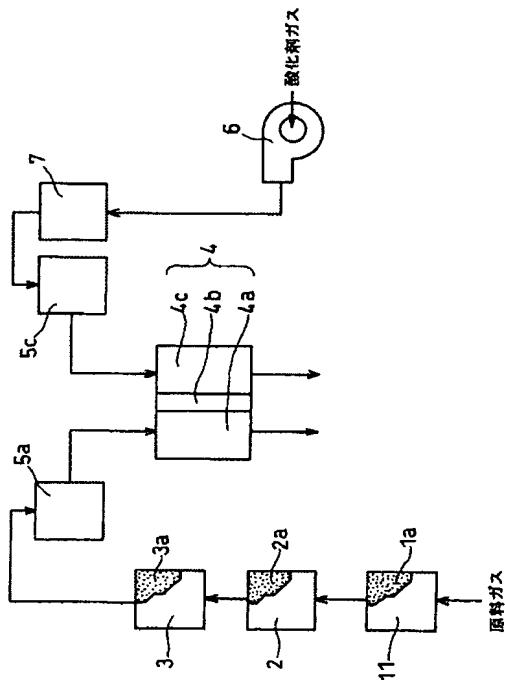
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

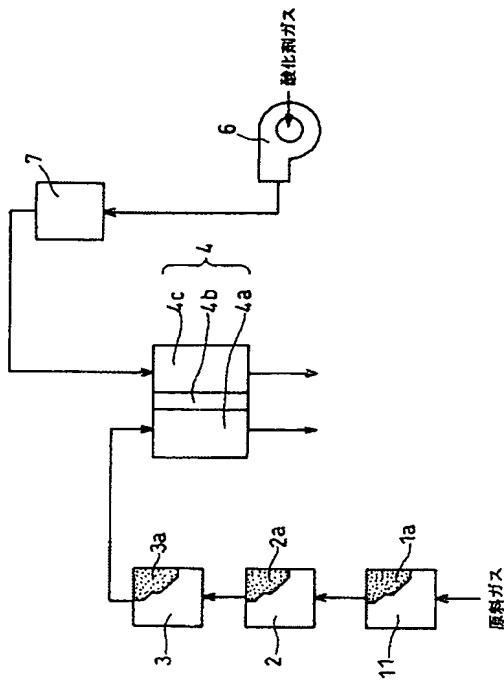
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

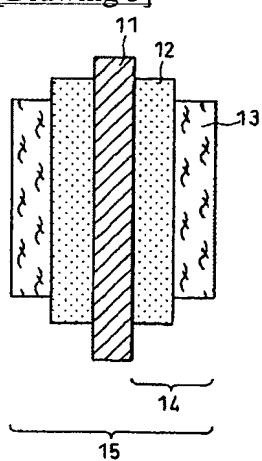
[Drawing 1]



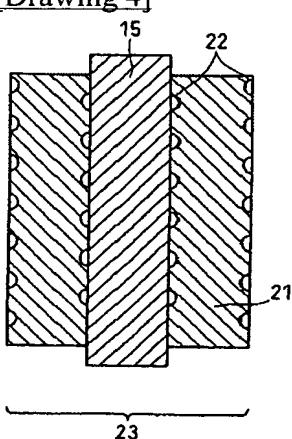
[Drawing 2]



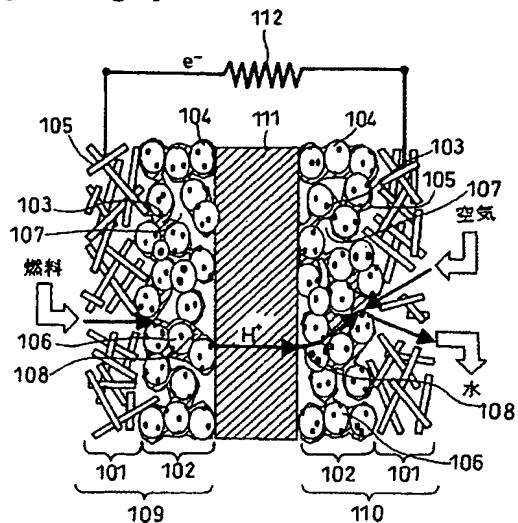
[Drawing 3]



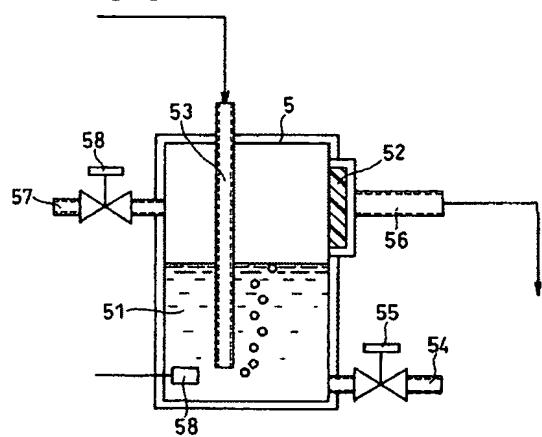
[Drawing 4]



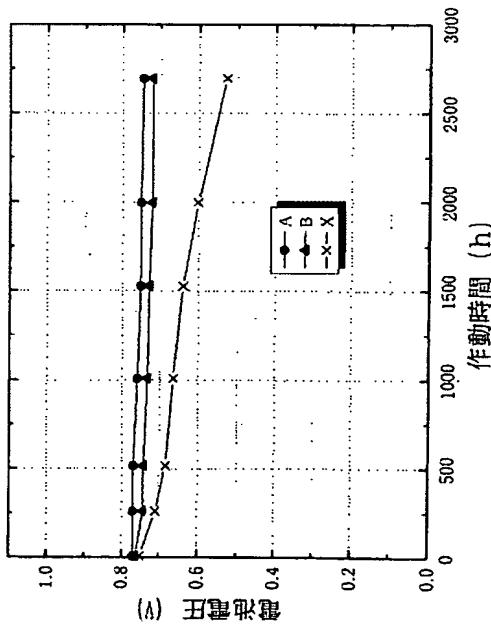
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]